

06.8.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

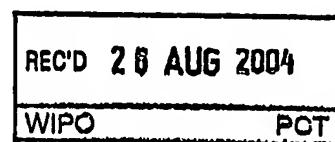
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 7月18日

出願番号
Application Number: 特願2003-277042
[ST. 10/C]: [JP2003-277042]

出願人
Applicant(s): コニシ株式会社

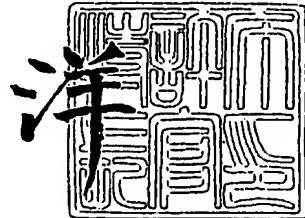


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月29日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 2003KN002
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C09J175/00
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府大阪市鶴見区鶴見4-7-9 コニシ株式会社 大阪研究所内
【氏名】 森 茂樹
【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県さいたま市桜区西堀5-3-35 コニシ株式会社 浦和研究所内
【氏名】 野村 幸弘
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府大阪市鶴見区鶴見4-7-9 コニシ株式会社 大阪研究所内
【氏名】 伊豫 和裕
【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県さいたま市桜区西堀5-3-35 コニシ株式会社 浦和研究所内
【氏名】 佐藤 慎一
【特許出願人】
【識別番号】 000105648
【氏名又は名称】 コニシ株式会社
【代理人】
【識別番号】 100095762
【弁理士】
【氏名又は名称】 松尾 智弘
【電話番号】 06-6374-3512
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 009988
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0306558

【審査請求】特許請求の範囲

【請求項1】

分子内及び／又は分子末端に、加水分解性シリル基及びシラノール基よりなる群から選ばれた少なくとも一種の含珪素特性基を有し、且つ分子内に、ウレタン結合、チオウレタン結合、尿素結合、置換尿素結合及びマイケル付加反応由来の含窒素原子団又は含硫黄原子団よりなる群から選ばれた少なくとも一種の原子団を有する硬化性樹脂（A）と、ルイス酸及び／又はその錯体（B）とを含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物。

【請求項2】

前記含珪素特性基が、式： $-Si(O\text{R})_3$ （式中、RはH又は炭素数1～6のアルキル基）で表される請求項1記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項3】

前記ルイス酸が、三フッ化ホウ素である請求項1又は2記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項4】

前記硬化性樹脂（A）100質量部当たり、前記ルイス酸及び／又はその錯体（B）を0.001質量部～10質量部含有する請求項1～3のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項5】

請求項1～4のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を含有する湿気硬化型接着剤組成物。

【審査類名】明細書

【発明の名称】硬化性樹脂組成物及びそれを含有する湿気硬化型接着剤組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化性樹脂組成物及びそれを含有する湿気硬化型接着剤組成物に係わり、詳しくは、特定の硬化性樹脂に硬化触媒としてルイス酸及び／又はその錯体を配合してなる硬化速度の速い硬化性樹脂組成物並びにそれを含有する湿気硬化型接着剤組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、分子末端に加水分解性シリル基等の含珪素特性基を有する硬化性樹脂の硬化触媒として、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート等の有機錫化合物が汎用されており、特に、分子末端に含珪素特性基を有する硬化性樹脂として下記特許文献1などに記載のシリル化ウレタン系樹脂を用いた場合には、有機錫化合物を配合することにより硬化速度の比較的速い硬化性樹脂組成物を得ることができる。

【0003】

分子末端に含珪素特性基を有する硬化性樹脂の硬化触媒としては、上記の有機錫化合物の外にも、有機酸及びアミン化合物がよく知られている。

【0004】

ルイス酸化合物は加熱硬化性のエポキシ樹脂の硬化触媒として著名であるが（例えば下記特許文献2及び3）、これをシリル化ウレタン系樹脂等の分子末端に含珪素特性基を有する硬化性樹脂の硬化触媒として使用した例は未だ報告されていない。

【0005】

【特許文献1】特許3030020号公報

【特許文献2】特開平2-251274号公報

【特許文献3】特開平2-228376号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

分子末端に含珪素特性基を有する硬化性樹脂の硬化触媒として有機錫化合物を多量に配合し極めて硬化速度が速い硬化性樹脂組成物を得ようとする場合には、貯蔵安定性が低下したり、重金属である錫化合物の含有量が増えるために、危険性・有害性が高くなったりするという別の問題が起こる。

【0007】

また、分子末端に含珪素特性基を有する硬化性樹脂の硬化触媒として、有機酸やアミン化合物を用いても、速い硬化速度は得られない。このため、これらは助触媒として使用されているのが実情である。

【0008】

本発明は、上記の課題を解決するべくなされたものであって、その目的とするところは、硬化速度が極めて速い硬化性樹脂組成物及びそれを含有する湿気硬化型接着剤組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記の目的を達成するための請求項1記載の発明に係る硬化性樹脂組成物は、分子内及び／又は分子末端に、加水分解性シリル基及びシラノール基よりなる群から選ばれた少なくとも一種の含珪素特性基を有し、且つ分子内に、ウレタン結合、チオウレタン結合、尿素結合、置換尿素結合及びマイケル付加反応由來の含窒素原子団又は含硫黄原子団よりなる群から選ばれた少なくとも一種の原子団を有する硬化性樹脂（A）と、ルイス酸及び／又はその錯体（B）とを含有する。

【0010】

請求項2記載の発明に係る硬化性樹脂組成物は、請求項1記載の発明における含珪素特性基が式：-Si(OR)₃（式中、RはH又は炭素数1～6のアルキル基）で表される硬化性樹脂組成物である。

【0011】

請求項3記載の発明に係る硬化性樹脂組成物は、請求項1又は2記載の発明におけるルイス酸が三フッ化ホウ素である硬化性樹脂組成物である。

【0012】

請求項4記載の発明に係る硬化性樹脂組成物は、請求項1～3のいずれかに記載の発明におけるルイス酸及び／又はその錯体（B）を、硬化性樹脂（A）100質量部当たり、0.001質量部～10質量部含有する。

【0013】

請求項5記載の発明に係る湿気硬化型接着剤組成物は、請求項1～4のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を含有する。

【発明の効果】

【0014】

請求項1記載の発明に係る硬化性樹脂組成物は、硬化性樹脂として、分子内及び／又は分子末端に加水分解性シリル基及びシラノール基よりなる群から選ばれた少なくとも一種の含珪素特性基を有し、且つ分子内にウレタン結合、チオウレタン結合、尿素結合、置換尿素結合及びマイケル付加反応由来の含窒素原子団又は含硫黄原子団よりなる群から選ばれた少なくとも一種の原子団（以下、この特定の原子団を「極性要素部分」と記すことがある）を有する硬化性樹脂（A）を含有するとともに、硬化触媒として、ルイス酸及び／又はその錯体（B）を含有するので、硬化速度が極めて速い。分子内に上記極性要素部分を有しない硬化性樹脂（A）を用いた場合は、硬化速度の速い硬化性樹脂組成物を得ることができない。特に、上記極性要素部分として置換尿素結合及びマイケル付加反応由来の含窒素原子団又は含硫黄原子団よりなる群から選ばれた少なくとも一種の原子団を有する硬化性樹脂（A）を用いた場合には、硬化速度の極めて速い硬化性樹脂組成物を得ることができる。この理由は、これら特定の原子団、とりわけ孤立電子対を有する窒素原子又は硫黄原子と、ルイス酸及び／又はその錯体（B）との電子的な配位などにより、含珪素特性基の反応が活性化されるためと推測される。

【0015】

請求項2記載の発明に係る硬化性樹脂組成物は、請求項1記載の発明における硬化性樹脂（A）として、式：-Si(OR)₃（式中、RはH又は炭素数1～6のアルキル基）で表される3官能性の含珪素特性基を有するものが用いられているので、硬化速度が極めて速い。上記の3官能性の含珪素特性基が、式：-SiR^{*}(OR)₂（式中、Rは上記Rと同意義であり、R^{*}は水酸基及び加水分解性基以外の有機基である）で表される2官能性の含珪素特性基に比べて、より速い硬化性を硬化性樹脂に与えることは公知であるが、ルイス酸及び／又はその錯体（B）との協働作用により硬化性を相乗効果的に高めることは、本発明者が見いだした知見であり、非公知である。

【0016】

請求項3記載の発明に係る硬化性樹脂組成物は、請求項1又は2記載の発明におけるルイス酸及び／又はその錯体として、三フッ化ホウ素及び／又はその錯体が用いられているので、硬化速度が極めて速い。

【0017】

請求項4記載の発明に係る硬化性樹脂組成物は、請求項1～3のいずれかに記載の発明におけるルイス酸及び／又はその錯体（B）を、硬化性樹脂（A）100質量部当たり、0.001質量部～10質量部含有するので、硬化速度が極めて速い。

【0018】

請求項5記載の発明に係る湿気硬化型接着剤組成物は、請求項1～4のいずれかに記載の発明に係る硬化性樹脂組成物を含有するので、硬化速度が極めて速い。請求項1～4のいずれかに記載の発明に係る硬化性樹脂組成物はいずれも速硬化性を発現し、多種多様な

用途に用いることが可能であるが、これを、特に湿気硬化型接着剤組成物に含有せしめた場合には、従来に無い速硬化性の無溶剤型接着剤を得ることができるのである。

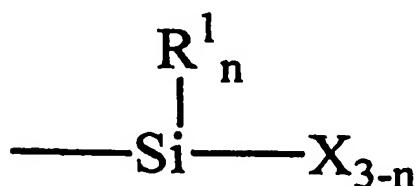
【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明における硬化性樹脂（A）は、分子内及び／又は分子末端に加水分解性シリル基及びシラノール基よりなる群から選ばれた少なくとも一種の含珪素特性基を有し、且つ分子内にウレタン結合、チオウレタン結合、尿素結合、置換尿素結合及びマイケル付加反応由来の含窒素原子団又は含硫黄原子団よりなる群から選ばれた少なくとも一種の原子団を有する。硬化性樹脂（A）としては、特に、分子末端に下記化1（一般式）で表される含珪素特性基を有し、且つ分子内に下記化2で表される置換尿素結合を有するシリル化ウレタン系樹脂が好ましい。

【0020】

【化1】



【0021】

〔但し、化1中、 R^1 は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価の有機基であり、Xは水酸基又は加水分解性基であり、nは0、1又は2である〕

【0022】

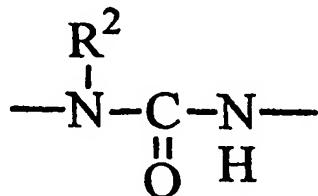
化1中の加水分解性基Xの具体例としては、アルコキシリル基、アセトキシリル基、オキシム基が挙げられる。中でも、アルコキシリル基が好ましい。

【0023】

化1で表される含珪素特性基としては、式： $-\text{Si}(\text{OR})_3$ （式中、RはH又は炭素数1～6のアルキル基）で表される3官能性のシラノール基（RがHの場合）及びアルコキシリル基（Rが炭素数1～6のアルキル基の場合）が、速硬化性を硬化性樹脂（A）に付与する上で好ましい。

【0024】

【化2】

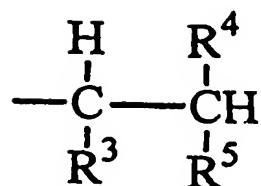


【0025】

〔但し、化2中、 R^2 は下記化3、化4、化5又は化6（いずれも一般式）で表される1価基、フェニル基又は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価の有機基である〕

【0026】

【化3】

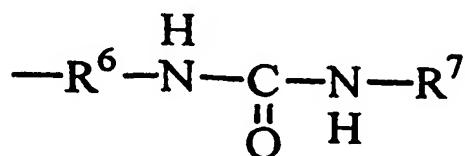


【0027】

〔但し、化3中、 R^3 はH又は $-\text{COOR}^{11}$ (R^{11} は分子量500以下の1価の有機基) であり、 R^4 はH又はメチル基であり、 R^5 は $-\text{COOR}^{12}$ (R^{12} は分子量500以下の1価の有機基) 又はニトリル基である〕

【0028】

【化4】

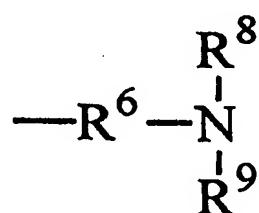


【0029】

〔但し、化4中、 R^6 は置換基を有していてもよい炭素数1～20の2価の有機基であり、 R^7 は珪素原子を含有していてもよい分子量500以下の1価の有機基である〕

【0030】

【化5】

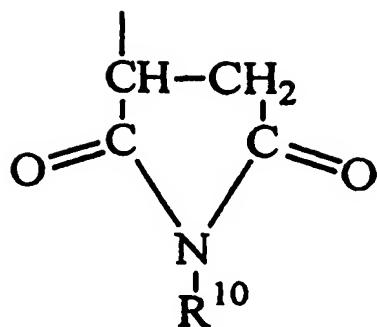


【0031】

〔但し、化5中、 R^6 は化4中の R^6 と同意義であり、 R^8 及び R^9 は、互いに同一又は異なって、上記化3又は下記化7（一般式）で表される基である〕

【0032】

【化6】

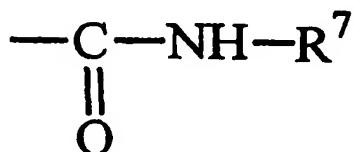


[0033]

[但し、化6中、 R^{10} はフェニル基、シクロヘキシル基又は置換基を有していてもよい炭素数1~20の1価の有機基である]

[0034]

【化7】



〔0035〕

〔但し、化7中、 R^7 は化4中の R^7 と同意義である〕

[0036]

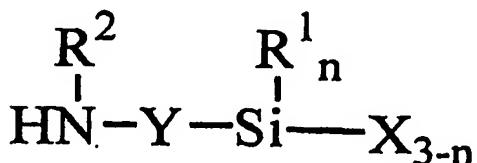
化2で表される置換尿素結合は尿素結合 (--HNCONH--) 中の1個の水素原子が置換基 R^2 で置換されたものである。

[0037]

上記シリル化ウレタン系樹脂は、例えば、先ず、分子内及び／又は分子末端に水酸基、チオール基、第一級アミノ基及び第二級アミノ基よりなる群から選ばれた少なくとも一種の官能基を1個以上有する化合物(a)とポリイソシアネート(化合物(b))とを反応させてウレタンプレポリマーを作製し、次いでこのウレタンプレポリマーと下記化8(一般式)で表される化合物(c)(シリル化剤)とを反応させることにより作製することができる。上記特許文献1(特許第3030020号公報)に記載の樹脂はこの種のシリル化ウレタン系樹脂の一種である。ウレタンプレポリマーを合成する際の上記化合物(a)と上記化合物(b)との反応は常法により行えばよい。また、シリル化ウレタン系樹脂を合成する際の上記ウレタンプレポリマーと化合物(c)との反応は、一般に、50~100°Cで30分~3時間行えばよい。

[0038]

[化 8]



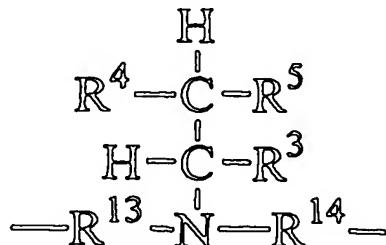
[0 0 3 9]

〔但し、化8中、 R^1 は化1中の R^1 と同意義であり、 R^2 は化2中の R^2 と同意義である。〕

り、Xは化1中のXと同意義であり、nは化1中のnと同意義であり、Yは置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価の有機基又は下記化9若しくは化10（いずれも一般式）で表される基である】

【0040】

【化9】

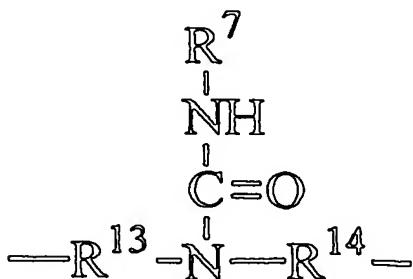


【0041】

〔但し、化9中、R³、R⁴及びR⁵はそれぞれ化3中のR³、R⁴及びR⁵と同意義であり、R¹³及びR¹⁴は互いに同一又は異なって置換基を有していてもよい炭素数1～20の2価の有機基である〕

【0042】

【化10】



【0043】

〔但し、化10中、R⁷は化7中のR⁷と同意義であり、R¹³及びR¹⁴はそれぞれ化9中のR¹³及びR¹⁴と同意義である〕

【0044】

上記化合物(a)としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリオレフィンポリオール、ポリチオール、ポリアミンが例示される。

【0045】

ポリエーテルポリオールとしては、触媒の存在下、重合開始剤にモノエポキシドを反応させることにより得られる水酸基末端のものが好ましい。重合開始剤としては、ヒドロキシ化合物が例示される。モノエポキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ヘキシレンオキシド、テトラヒドロフランが例示される。これらのモノエポキシドは、一種単独を用いてもよく、必要に応じて二種以上を併用してもよい。

【0046】

ポリエーテルポリオール作製時に用いる触媒としては、カリウム化合物、セシウム化合物等のアルカリ金属化合物、複合金属シアン化合物錯体、金属ポリフィリンが例示される。複合金属シアン化合物錯体としては、亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体、エーテル錯体、アルコール錯体、エーテル・アルコール複合錯体が例示される。エーテル錯体、アルコール錯体、エーテル・アルコール複合錯体としては、特公昭46-27250号公報に記載の錯体が好適に用いられる。エーテル錯体及びエーテル・アルコール複合錯体製造時に用いるエーテルとしては、エチレングリコールジメチルエーテル（グラム）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグラム）が好ましく、取り扱いが

容易である点で、エチレングリコールジメチルエーテルが特に好ましい。アルコール錯体及びエーテル・アルコール複合錯体製造時に用いるアルコールとしては、特開平4-145123号公報に記載のものを用いることができ、中でもt-ブタノールが好ましい。

【0047】

ポリエーテルポリオールとしては、数平均分子量500～30,000のものが好ましく、2,000～20,000のものが特に好ましい。また、官能基数が2以上のポリエーテルポリオールが好ましく、その具体例としては、ポリオキシエチレン、ポリオキシブロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシヘキシレン、ポリオキシテトラメチレン等の単独重合体並びにエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ヘキシレンオキシド及びテトラヒドロフランよりなる群から選ばれた2種以上のモノエポキシドを開環共重合させてなる共重合体が挙げられる。特に、官能基数が2～6のポリオキシプロピレンポリオールが好ましく、その具体例としては、ポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシプロピレントリオールが挙げられる。

【0048】

ポリエーテルポリオールの上市品としては、旭電化工業社製のP-2000、P-3000、旭硝子社製のPML-3005、PML-3010、PML-3012、PML-4002、PML-4010、PML-5005、住化バイエルウレタン社製のスミフェン(Sumiphene)3600、スミフェン3700、SBU-Polyol 0319(以上、いずれも商品名)が例示される。

【0049】

ポリエステルポリオールとしては、マレイン酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸等のジカルボン酸類の一種又は二種以上と、ジオール類の一種又は二種以上とを重縮合して得られる重合体、ε-カプロラクタム、バレロラクトン等を開環重合させてなる開環重合物、活性水素を2個以上有するひまし油等の活性水素化合物が例示される。通常、分子量50～25,000のものが用いられる。

【0050】

ポリオレフィンポリオールとしては、エチレン・α-オレフィン骨格を有するポリオール、ポリイソブチレン骨格を有するポリオールが例示される。

【0051】

ポリチオールとしては、一般式： $HS-(R-S-S)_n-R-SH$ (但し、式中、Rは $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-C_2H_4-O-C_2H_4-$ 、 $-C_2H_4-O-CH_2-O-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-O-C_3H_6-C_3H_6$ —又は $-C_2H_4-O-(C_2H_4-O)_m-C_2H_4-$ であり、n及びmは互いに同一又は異なって2～50の整数である)で表される液状ポリサルファイドが例示され、上市品としては、東レチオコール社製のLP-282、LP-55(以上、いずれも商品名)が例示される。

【0052】

ポリアミンとしては、サンテクノジャパン社製のジェファーミンD-230、ジェファーミンD-400、ジェファーミンD-2000(以上、いずれも商品名)等の分子末端に第1級アミノ基を有するポリオキシプロピレン、当該分子末端に第1級アミノ基を有するポリオキシプロピレンとα, β-不飽和カルボニル化合物、マレイン酸ジエステル及びアクリロニトリルより選ばれた一種以上の化合物とを反応させることにより得られる分子末端に第2級アミノ基を有するポリオキシプロピレンが例示される。

【0053】

上記化合物(a)としては、上記したものの他、アクリル骨格を有するポリオール化合物、フッ素原子、珪素原子、硫黄原子又はロジン骨格を有する有機基を含有するポリオール化合物、ジエン系モノマーを重合して得られるポリブタジエン骨格などを有するポリオール化合物が挙げられ、使用目的や求める性能に応じて、適宜のポリオール化合物を用いればよい。

【0054】

上記化合物(a)としては、湿気硬化の際に深部まで硬化するポリエーテルポリオール

が好ましく、中でもポリオキシプロピレングリコールが最も好ましい。

【0055】

上記化合物(b)としては、ジイソシアネート化合物、トリイソシアネート化合物、テライソシアネート化合物が代表的なものとして挙げられる。

【0056】

上記ジイソシアネート化合物としては、次に示す脂肪族ジイソシアネート化合物、脂環式ジイソシアネート化合物、芳香脂肪族ジイソシアネート化合物、芳香族ジイソシアネート化合物が例示される。

【0057】

〈脂肪族ジイソシアネート化合物〉

トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1, 2-ブロピレンジイソシアネート、1, 2-ブチレンジイソシアネート、2, 3-ブチレンジイソシアネート、1, 3-ブチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアネートメチルカプロエート

【0058】

〈脂環式ジイソシアネート化合物〉

1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチル-2, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2, 6-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート

【0059】

〈芳香脂肪族ジイソシアネート化合物〉

1, 3-キシリレンジイソシアネート、1, 4-キシリレンジイソシアネート、1, 3-1, 4-キシリレンジイソシアネート(混成体)、ω, ω'-ジイソシアネート-1, 4-ジエチルベンゼン、1, 3-ビス(1-イソシアネート-1-メチルエチル)ベンゼン、1, 4-ビス(1-イソシアネート-1-メチルエチル)ベンゼン、1, 3-1, 4-ビス(1-イソシアネート-1-メチルエチル)ベンゼン(混成体)

【0060】

〈芳香族ジイソシアネート化合物〉

m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-トルイジンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート

【0061】

上記トリイソシアネート化合物又はテライソシアネート化合物としては、次に示す脂肪族ポリイソシアネート化合物、脂環式ポリイソシアネート化合物、芳香族ポリイソシアネート化合物が例示される。

【0062】

〈脂肪族ポリイソシアネート化合物〉

リジンエステルトリイソシアネート、1, 4, 8-トリイソシアネートオクタン、1, 6, 11-トリイソシアネートウンデカン、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1, 3, 6-トリイソシアネートヘキサン、2, 5, 7-トリメチル-1, 8-ジイソシアネート-5-イソシアネートメチルオクタン

【0063】

〈脂環式ポリイソシアネート化合物〉

1, 3, 5-トリイソシアネートシクロヘキサン、1, 3, 5-トリメチルイソシアネートシクロヘキサン、3-イソシアネート-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、2-(3-イソシアネートプロピル)-2, 5-ジ(イソシアネートメチル)-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、5-(2-イソシアネートエチル)-2-イソシアネートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、6-(2-イソシアネートエチル)-2-イソシアネートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、5-(2-イソシアネートエチル)-2-イソシアネートメチル-2-(3-イソシアネートプロピル)-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、6-(2-イソシアネートエチル)-2-(3-イソシアネートプロピル)-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、

【0064】

〈芳香族ポリイソシアネート化合物〉

トリフェニルメタン-4, 4', 4"-トリイソシアネート、1, 3, 5-トリイソシアネートベンゼン、2, 4, 6-トリイソシアネートトルエン、4, 4'-ジフェニルメタン-2, 2', 5, 5'-テトライソシアネート

【0065】

上記化合物(c)としては、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(n-ブチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(n-ブチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-エチルアミノイソブチルトリメトキシシラン、N-メチルアミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-メチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ビス(トリメトキシシリルプロピル)アミンが例示される。

【0066】

上記化合物(c)は、その種類に応じて、下記(1)～(7)のいずれかの方法により製造することができる。

【0067】

(1) 上記化8中のR²が上記化3で表される基であり、Yが2価の有機基である化合物(c)の製造法：

第一級アミノ基と、加水分解性シリル基又はシラノール基、好ましくは加水分解性シリル基とを各1つ有する化合物(d)と、 α 、 β -不飽和カルボニル化合物(化合物(e))、マレイン酸ジエステル(化合物(f))及びアクリロニトリルより選ばれた1種以上の化合物とを、等化学当量で反応させる。

【0068】

(2) 上記化8中のR²が上記化3で表される基であり、Yが上記化9で表される基である化合物(c)の製造法：

第一級アミノ基と、第二級アミノ基と、加水分解性シリル基又はシラノール基、好ましくは加水分解性シリル基とを各1つ有する化合物(g)と、化合物(g)中の第一級アミノ基及び第二級アミノ基の総量と等化学当量の化合物(e)、化合物(f)及びアクリロニトリルより選ばれた1種以上の化合物とを反応させる。

【0069】

(3) 上記化8中のR²が上記化3で表される基であり、Yが上記化10で表される基である化合物(c)の製造法：

化合物(g)と、当該化合物(g)中の第一級アミノ基と等化学当量の、化合物(e)、化合物(f)及びアクリロニトリルより選ばれた1種以上の化合物とを反応させ、次いで得られた反応生成物と、化合物(g)中の第二級アミノ基と等化学当量の式：R⁷NCO(但し、R⁷は上記化4中のR⁷と同意義である)で表されるモノイソシアネート化合物(化合物(h))とを反応させる。

【0070】

(4) 上記化8中のR²が上記化4で表される基であり、Yが2価の有機基である化合物

(c) の製造法：

化合物 (g) と、当該化合物 (g) 中の第一級アミノ基の 2 倍の化学当量の、化合物 (e)、化合物 (f) 及びアクリロニトリルより選ばれた少なくとも 1 種の化合物とを反応させる。

【0071】

(5) 上記化 8 中の R^2 が上記化 5 で表され、且つ当該化 5 中の R^8 及び R^9 が上記化 3 で表される基であり、Y が 2 倍の有機基である化合物 (c) の製造法： 化合物 (g) と、当該化合物 (g) 中の第一級アミノ基の 2 倍の化学当量の、化合物 (e)、化合物 (f) 及びアクリロニトリルより選ばれた少なくとも 1 種の化合物とを反応させる。

【0072】

(6) 上記化 8 中の R^2 が上記化 5 で表され、且つ当該化 5 中の R^8 及び R^9 がそれぞれ上記化 3 及び上記化 7 で表される基であり、Y が 2 倍の有機基である化合物 (c) の製造法：

化合物 (g) と、当該化合物 (g) 中の第一級アミノ基と等化学当量の、化合物 (e)、化合物 (f) 及びアクリロニトリルより選ばれた少なくとも 1 種の化合物とを反応させ、次いで得られた反応生成物と、反応により生成した第二級アミノ基と等化学当量の化合物 (h) とを反応させる。

【0073】

(7) 上記化 8 中の R^2 が上記化 6 で表される基であり、Y が 2 倍の有機基である化合物 (c) の製造法：

化合物 (d) と、当該化合物 (d) 中の第一級アミノ基と等化学当量のマレイミド化合物 (化合物 (i)) とを反応させる。

【0074】

上記化合物 (d) としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシランが例示される。

【0075】

上記化合物 (e) としては、アクリル化合物及びメタクリル化合物 (e-1)、ビニルケトン化合物 (e-2)、ビニルアルデヒド化合物 (e-3) が例示される。なお、以下においては、メタクリルとアクリルとを (メタ) アクリルと、メタクリレートとアクリレートとを (メタ) アクリレートと、それぞれ包括的に記すことがある。上記化合物 (e) は、一種単独を用いてもよく、必要に応じて二種以上を併用してもよい。

【0076】

上記 (メタ) アクリル化合物 (e-1) としては、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、イソプロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、 t -ブチル (メタ) アクリレート、ベンチル (メタ) アクリレート、アミル (メタ) アクリレート、イソアミル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、ヘプチル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ノニル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、イソデシル (メタ) アクリレート、ウンデシル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、オクタデシル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、ブトキシエチル (メタ) アクリレート、エトキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシエチレングリコール (メタ) アクリレート、エトキシエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、ジシクロペンタジエニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリ

レート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、ポルニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジアセトン（メタ）アクリレート、イソブトキシメチル（メタ）アクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルホルムアルデヒド、N, N-ジメチルアクリルアミド、t-オクチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、7-アミノ-3, 7-ジメチルオクチル（メタ）アクリレート、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N, N'-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、アクリロイルモルホリンが例示される。これらの化合物の上市品としては、東亜合成化学工業社製のアロニックスM-102、アロニックスM-111、アロニックスM-114、アロニックスM-117、日本化薬社製のカヤハードTC110S、カヤハードR629、カヤハードR644、大阪有機化学社製のビスコート3700（以上、いずれも商品名）が例示される。

【0077】

上記（メタ）アクリル化合物（e-1）としては、上記の他、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリソチロールプロパントリオキシエチル（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAのグリシジルエーテルに（メタ）アクリレートを付加させたエポキシ（メタ）アクリレート等の多官能性化合物が例示される。これらの多官能性化合物の上市品としては、三菱化学社製のコピマーUV、SA1002、SA2007、大阪有機化学社製のビスコート700、日本化薬社製のカヤハードR604、カヤハードDPCA-20、カヤハードDPCA-30、カヤハードDPCA-60、カヤハードDPCA-120、カヤハードHX-620、カヤハードD-310、カヤハードD-330、東亜合成化学工業社製のアロニックスM-210、アロニックスM-215、アロニックスM-315、アロニックスM-325（以上、いずれも商品名）が例示される。上記（メタ）アクリル化合物（e-1）としては、さらに、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシメチルジエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシメチルジメトキシシラン等のアルコキシリル基含有化合物が例示される。

【0078】

上記（メタ）アクリル化合物（e-1）としては、反応性がよく、入手が容易である点で、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアルリレート、ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレートが好ましく、それらの中でも、速硬化性付与の点では、メチルアクリレート、エチルアクリレートが、柔軟性付与の点では、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレートが、それぞれ特に好ましい。

【0079】

上記ビニルケトン化合物（e-2）としては、ビニルアセトン、ビニルエチルケトン、ビニルプロピルケトンが例示される。

【0080】

上記ビニルアルデヒド化合物（e-3）としては、アクリレイン、メタクリレイン、クロトンアルデヒドが例示される。

【0081】

上記化合物（e）として、上記（メタ）アクリル化合物（e-1）、ビニルケトン化

物（e-2）、ビニルアルデヒド化合物（e-3）の他、無水マレイン酸、無水イタコン酸、イタコン酸、クロトン酸、N-メチルロールアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N-t-オクチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミドなどを用いてもよく、また分子内にフッ素原子、硫黄原子又は燐原子を含有する化合物を用いてもよい。分子内にフッ素原子を含有する化合物としては、パーカルオロオクチルエチル（メタ）アクリレート、トリフルオロエチル（メタ）アクリレートが、分子内に硫黄原子を含有する化合物としては、アリルスルホン酸ナトリウムが、分子内に燐原子を含有する化合物としては、（メタ）アクリロキシエチルフェニルアシッドホスフェートが、それぞれ例示される。

【0082】

上記化合物（f）としては、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ビス（2-エチルヘキシル）、マレイン酸ジオクチルが例示される。それらの中でも、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ビス（2-エチルヘキシル）が、反応性が高く、入手が容易な点で、好ましい。上記化合物（f）は、一種単独を用いてもよく、必要に応じて二種以上を併用してもよい。

【0083】

上記化合物（g）としては、N- β （アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β （アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β （アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-3-[アミノ（ジプロピレンオキシ）]アミノプロピルトリメトキシシラン、（アミノアチルアミノメチル）フェネチルトリメトキシシラン、N-（6-アミノヘキシル）アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-11-アミノウンデシルトリメトキシシランが例示される。これらの他、特殊なアミノシランの上市品として、信越化学工業社製のKBM6063、X-12-896、KBM576、X-12-565、X-12-580、X-12-5263、KBM6123、X-12-575、X-12-562、X-12-5202、X-12-5204、KBE9703（以上、いずれも商品名）が挙げられる。上記の中でも、反応性が高く、入手が容易な点で、N- β （アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β （アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシランが好ましい。上記化合物（g）は、一種単独を用いてもよく、必要に応じて二種以上を併用してもよい。

【0084】

上記化合物（h）としては、イソシアノ酸エチル、イソシアノ酸n-ヘキシル、イソシアノ酸n-ドデシル、イソシアノ酸p-トルエンスルホニル、イソシアノ酸ベンジル、イソシアノ酸2-メトキシフェニル、イソシアネートシラン（ γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシランなど）が例示される。上記化合物（h）は、一種単独を用いてもよく、必要に応じて二種以上を併用してもよい。

【0085】

上記化合物（i）としては、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、ヒドキシフェニルモノマレイミド、N-ラウリルマレイミド、ジエチルフェニルモノマレイミド、N-（2-クロロフェニル）マレイミドが例示される。上記化合物（i）は、一種単独を用いてもよく、必要に応じて二種以上を併用してもよい。

【0086】

上記硬化性樹脂（A）及びルイス酸及び/又はその錯体（B）を必須成分として含有する本発明に係る硬化性樹脂組成物に、さらにビニル系重合体を含有せしめることが好ましい。ビニル系重合体は、一種単独を含有せしめてもよく、必要に応じて二種以上を含有せしめてもよい。本発明に係る硬化性樹脂組成物にビニル系重合体を含有せしめることにより、硬化物の伸び、接着性、強靭性等の諸物性の改良が容易になる。

【0087】

上記ビニル系重合体の合成に用いる重合性ビニルモノマーとしては、上記化合物（e）を用いることができるが、分子内及び／又は分子末端に、加水分解性シリル基及びシラノール基よりなる群から選ばれた少なくとも一種の含珪素特性基を有し、且つ分子内に、ウレタン結合、チオウレタン結合、尿素結合、置換尿素結合及びマイケル付加反応由来の含窒素原子団又は含硫黄原子団よりなる群から選ばれた少なくとも一種の原子団を有する重合性ビニルモノマーを用いることが、速硬化性付与の点で、好ましい。

【0088】

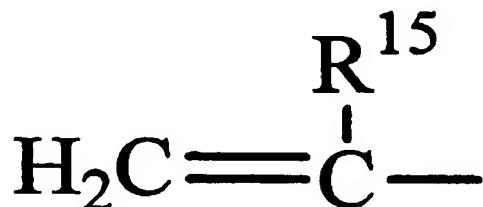
斯かる特定の原子団を有する重合性ビニルモノマー（化合物（j））としては、下記の化合物（j-1）、化合物（j-2）が例示される。

【0089】

化合物（j-1）：分子内に下記化11（一般式）又は化12で表される1価基とイソシアネート基とを有するモノイソシアネート化合物と、下記化13（一般式）、化14（一般式）、化15（一般式）、化16（一般式）、化17（一般式）、化18（一般式）、化19（一般式）又は化20（一般式）で表される化合物とを反応させて得られる加水分解性シリル基含有不飽和化合物

【0090】

【化11】

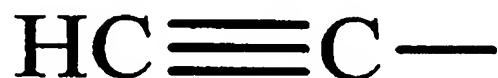


【0091】

〔但し、化11中、 R^{15} はH又はメチル基である〕

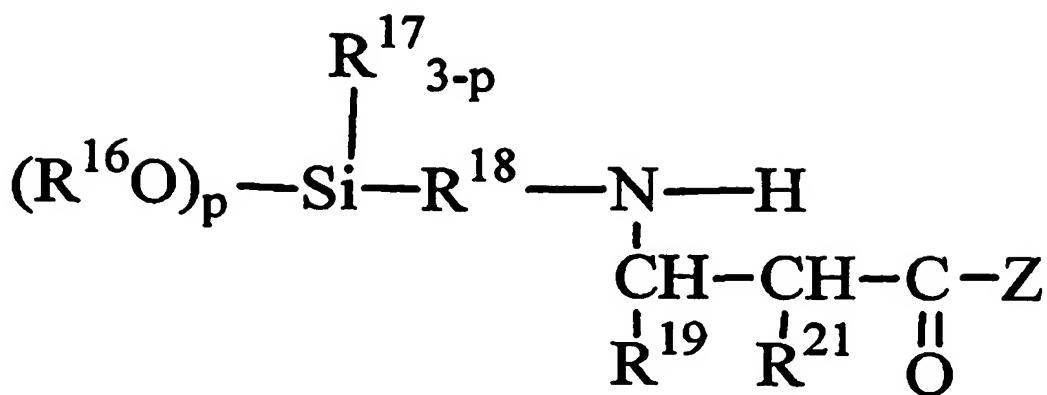
【0092】

【化12】

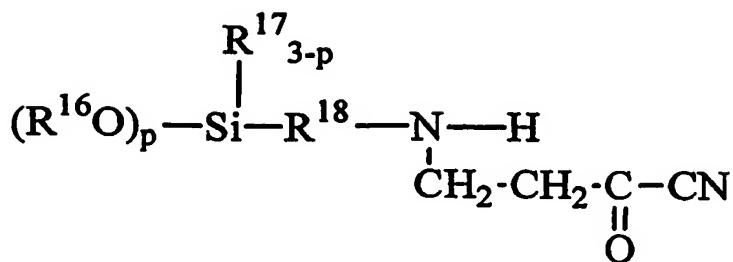


【0093】

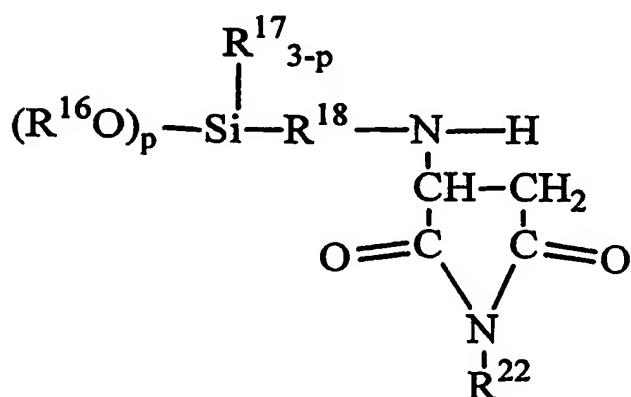
【化 1 3】



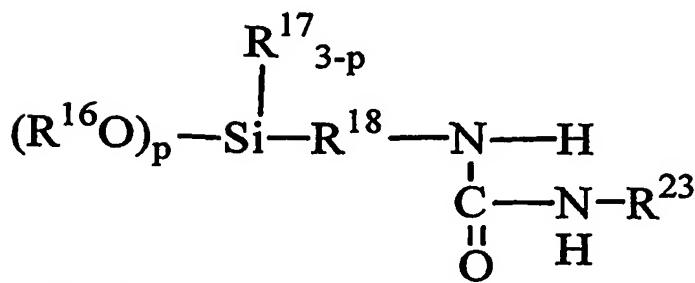
【0094】
【化14】



【0095】
【化15】

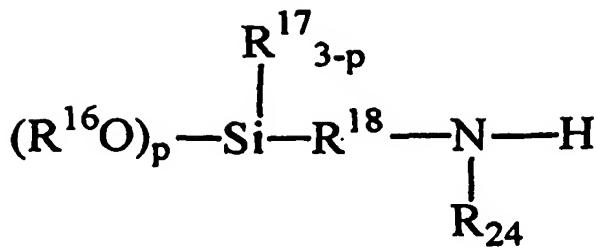


【0096】
【化16】



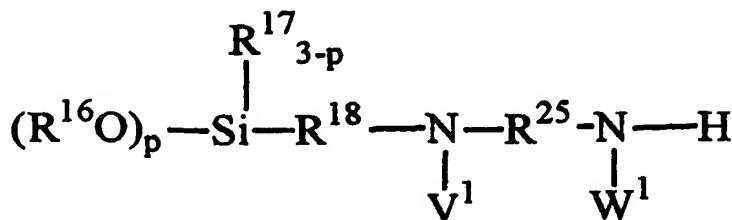
[0097]

【化17】



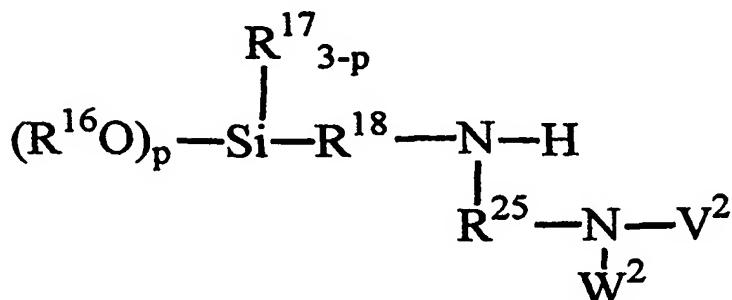
【0098】

【化18】



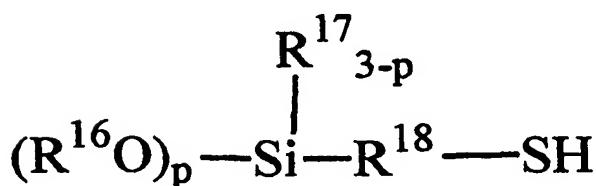
【0099】

【化19】



【0100】

【化20】



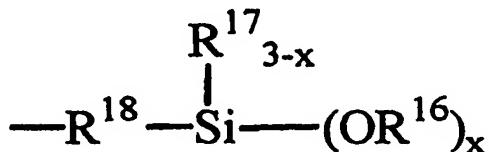
【0101】

〔但し、化13～化20中、R¹⁶はH又は炭素数1～6のアルキル基であり、R¹⁷はH、炭素数1～20のアルキル基、アリール基又はアラルキル基であり、pは1、2又は3であり、R¹⁸は炭素数1～10の側鎖を有していてもよいアルキレン基又はアリーレン基であり、R¹⁹はH又は式：-COOR²⁰で表される基（式中、R²⁰は分子量500以下の有機基）であり、R²¹はH又はメチル基であり、R²²はフェニル基、シクロヘキシル基又は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価の有機基であり、R²³は炭素数1～20のアルキル基、アリール基又はアラルキル基であり、R²⁴はH、フェニル基又は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価の有機基であり、R²⁵は置換基を有していてもよ

い分子量500以下の2価の有機基であり、ZはH、OR²⁶（式中、R²⁶はH、分子量500以下の1価の有機基又は下記化21（一般式）で表される基）又はNH₂であり、V¹、W¹、V²は互いに同一又は異なって下記化22（一般式）、化23（一般式）、化24（一般式）又は化25（一般式）で表される基であり、W²は、V²が下記化22で表される基である場合、下記化22、化23、化24又は化26（一般式）で表される基であり、V²が下記化23で表される基である場合、下記化22、化23、化24又は化25で表される基であり、V²が下記化24で表される基である場合、下記化22、化23又は化24で表される基であり、V²がHである場合、Hである】

【0102】

【化21】



【0103】

〔但し、化21中、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸はそれぞれ化13～化20中のR¹⁶、R¹⁷、R¹⁸と同意義であり、xは1、2又は3である〕

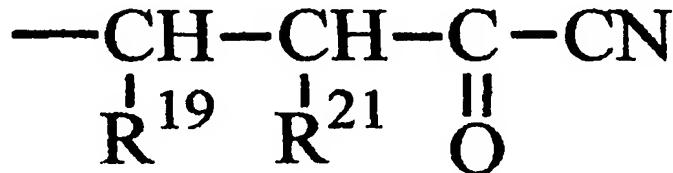
【0104】

【化22】



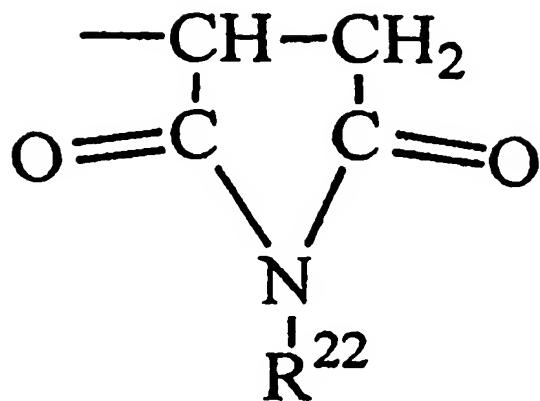
【0105】

【化23】



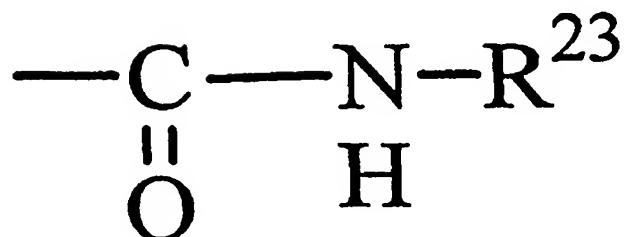
【0106】

【化24】



【0107】

【化25】



【0108】

〔但し、化22、化23、化24、化25中のR¹⁹、R²¹、R²²、R²³、Zはそれぞれ既出のR¹⁹、R²¹、R²²、R²³、Zと同意義である〕

【0109】

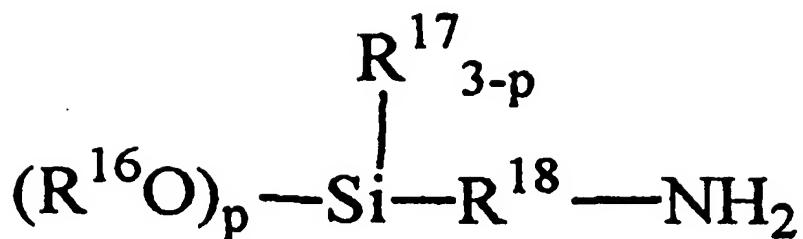
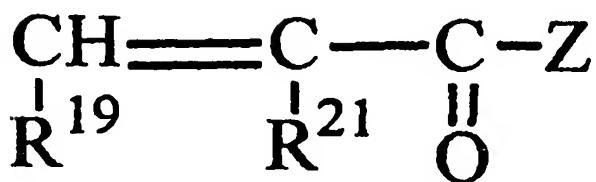
分子内に上記化11又は化12で表される1価基とイソシアネート基とを有するモノイソシアネート化合物としては、m-イソプロペニル- α 、 α -ジメチルベンジルイソシアネート、2-メタクリロイロキシエチルイソシアネートが例示される。

【0110】

上記化13で表される化合物は、下記化26（一般式）で表される化合物と下記化27（一般式）で表される化合物とを20～100°Cで1～200時間反応させることにより製造することができる。

【0111】

【化26】

【0112】
【化27】

【0113】

〔但し、化26中の R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、p及び化27中の R^{19} 、 R^{21} 、Zはそれぞれ既出の R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、p、 R^{19} 、 R^{21} 、Zと同意義である〕

【0114】

上記化26で表される化合物としては、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシランが例示される。

【0115】

上記化27で表される化合物としては、上記化合物(e)及び化合物(f)が例示される。

【0116】

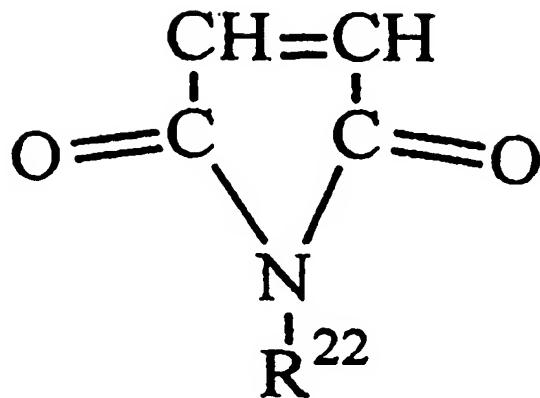
上記化14で表される化合物は、上記化26で表される化合物とアクリロニトリルとを20~100°Cで1~200時間反応させることにより製造することができる。

【0117】

上記化15で表される化合物は、上記化26で表される化合物と下記化28(一般式)で表される化合物とを20~100°Cで1~200時間反応させることにより製造することができる。

【0118】

【化28】



【0119】

〔但し、化28中のR²²は化24中のR²²と同意義である〕

【0120】

上記化28で表される化合物としては、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、ヒドロキシフェニルモノマレイミド、N-ラウリルマレイミド、ジエチルフェニルモノマレイミド、N-(2-クロロフェニル)マレイミドが例示される。

【0121】

上記化16で表される化合物は、上記化26で表される化合物と式：R²³NCO（式中、R²³は化25中のR²³と同意義である）で表されるモノイソシアネート化合物とを20～100°Cで1～200時間反応させることにより製造することができる。斯かるモノイソシアネート化合物の具体例としては、イソシアヌ酸エチル、イソシアヌ酸n-ヘキシル、イソシアヌ酸n-デシル、イソシアヌ酸p-トルエンスルホニル、イソシアヌ酸ベンジル、イソシアヌ酸2-メトキシフェニルが例示される。

【0122】

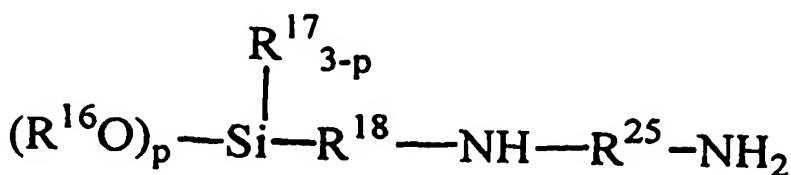
上記化17で表される化合物の具体例としては、γ-アミノプロピルメチルジメトキシラン、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ナフチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(n-ブチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-ナフチル-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(n-ブチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-エチル-γ-アミノイソブチルトリメトキシシラン、N-メチル-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-メチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

【0123】

上記化18で表される化合物及び上記化19で表される化合物は、下記化29（一般式）で表される化合物と、上記化27で表される化合物、アクリロニトリル、上記化28で表される化合物又は上記モノイソシアネート化合物とを、20～100°Cで1～200時間反応させることにより製造することができる。

【0124】

【化29】



【0125】

〔但し、化29中の R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{25} はそれぞれ既出の R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{25} と同意義である〕

【0126】

上記化29で表される化合物の具体例としては、 $N-\beta$ （アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N-\beta$ （アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジメキシシラン、 $N-\beta$ （アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $N-\beta$ （アミノエチル）- γ -アミノプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルジメチルメトキシシラン、（アミノエチルアミノメチル）フェネチルトリメトキシシラン、 $N-$ （6-アミノヘキシル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N-$ （2-アミノエチル）-11-アミノウンデシルトリメトキシシランが挙げられる。

【0127】

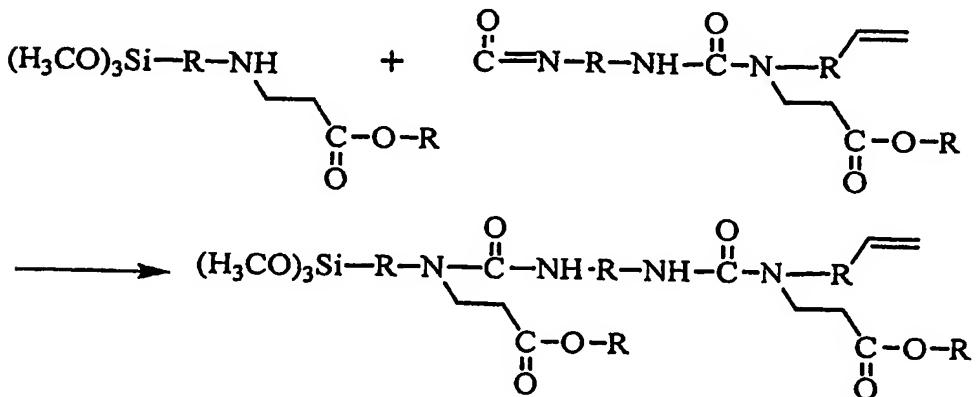
上記化20で表される化合物の具体例としては、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシランが挙げられる。

【0128】

分子内に上記化11又は化12で表される基及びイソシアネート基を有するモノイソシアネート化合物と上記化13～化20のいずれかで表される化合物とを反応させて、置換尿素結合を生成させる場合の反応式の一例を、下記化30に示す。

【0129】

【化30】



【0130】

上記化30の反応は、20～100°Cで、通常、1～200時間行えばよいが、200時間を超えて長時間反応させても特に問題は無い。200時間を超えて長時間反応させる場合は、必要に応じて、重合禁止剤を配合する。

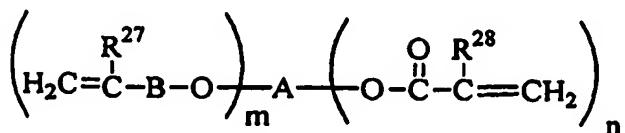
【0131】

化合物(j-2)：下記化31（一般式）で表される多価（メタ）アクリレート系化合物又は多価アリル系化合物と、上記化13～化20のいずれかで表される化合物とを反応

させて得られる加水分解性シリル基含有不飽和化合物

【0132】

【化31】

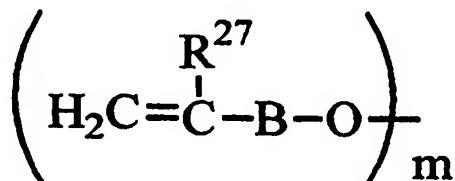


【0133】

〔但し、化31中、Aは一方の分子末端に下記化32a（一般式）で表される基を有し他方の分子末端に下記化32b（一般式）で表される基を有する（メタ）アクリル系化合物又はアリル系化合物の残基であり、Bはカルボニル基又はメチレン基であり、R²⁷は、Bがカルボニル基の場合、H又はメチル基であり、Bがメチレン基の場合、Hであり、R²⁸はH、炭素数1～10のアルキル基、アリール基又はアラルキル基であり、m及びnは互いに同一又は異なって1、2又は3である〕

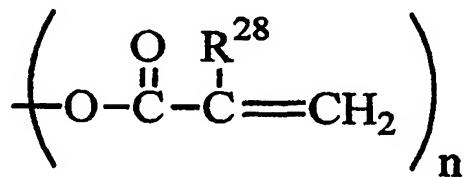
【0134】

【化32a】



【0135】

【化32b】



【0136】

〔但し、化32a中のR²⁷、mはそれぞれ化31中のR²⁷、mと同意義であり、化32b中のR²⁸、nはそれぞれ化31中のR²⁸、nと同意義である〕

【0137】

上記化31において両分子末端が（メタ）アクリロイル基である多価（メタ）アクリレート系化合物は、ブタンジオール、ヘキサンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリン、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリオール化合物のポリ（メタ）アクリレートである。その具体例としては、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレートが挙げられる。これらの他、上記多価（メタ）アクリレート系化合物として、ポリグリシジルエーテルポリオールの（メタ）アクリル酸付加物である、共栄化学社製のエポキシエステル40EM、70PA、200PA、80MFA、3002M、30002A（以上、い

ずれも商品名）なども用いることができる。

【0138】

上記化31において一方の分子末端（化32a又は化32b）が（メタ）アクリロイル基であり、他方の分子末端（化32b又は化32a）がアリル基であるアリル系化合物の具体例としては、メタアクリル酸アリルが挙げられる。

【0139】

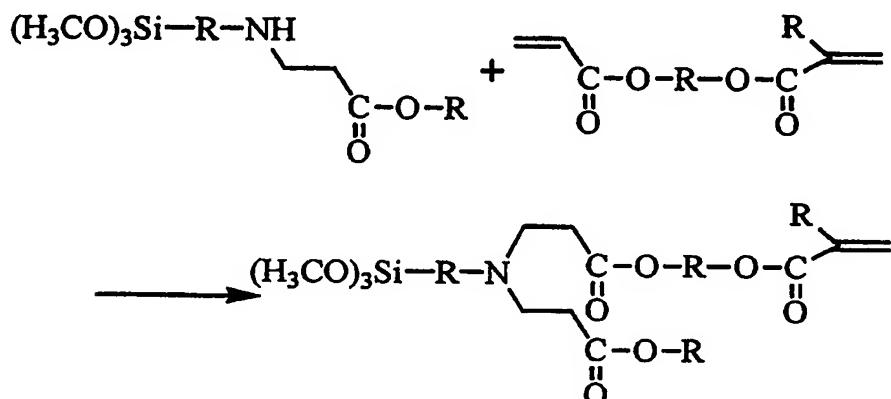
上記化31で表される多価（メタ）アクリレート系化合物又は多価アリル系化合物と上記化13～化20のいずれかで表される化合物との反応（マイケル付加反応）は、20～100°Cで、通常、1～200時間行えばよいが、200時間を超えて長時間反応させても特に問題は無い。200時間を超えて長時間反応させる場合は、必要に応じて、重合禁止剤を配合する。

【0140】

上記マイケル付加反応により含窒素原子団が生成する反応式の一例を下記化33に、また上記マイケル付加反応により含硫黄原子団が生成する反応式の一例を下記化34に、それぞれ示す。

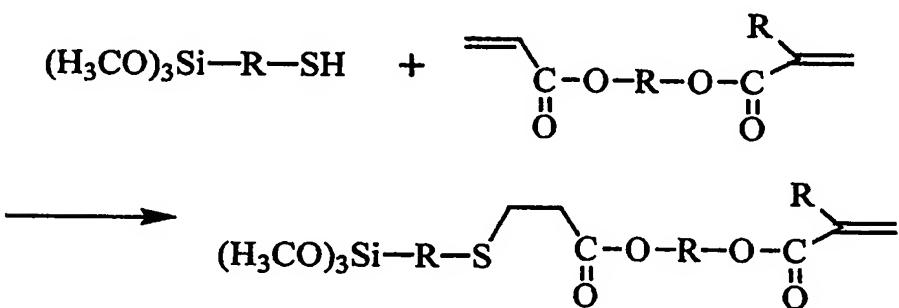
【0141】

【化33】



【0142】

【化34】



【0143】

上記化合物（j-1）及び化合物（j-2）は、一方のみを用いてもよく、両者を併用してもよい。上記化合物（j-1）、化合物（j-2）は、これらをそのまま用いてもよいが、上記（メタ）アクリル化合物（e-1）との共重合体を用いることが、柔軟性、密着性、可塑性を向上させる上で、好ましい。

【0144】

上記ビニル系重合体は、例えば、上記化合物（e）と上記化合物（j）とを共重合させることにより製造することができる。

【0145】

上記の共重合には、(メタ)アクリレート化合物等の重合性ビニルモノマーを(共)重合する際に通常用いられるラジカル重合法、アニオン重合法、カチオン重合法等の従来公知の重合法を用いることができる。特に、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチル-4-トリメトキシシリルペントニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチル-4-メチルジメトキシシリルペントニトリル)、和光純薬社製のVA-046B、VA-037、VA-061、VA-085、VA-086、VA-096、V-65、VAm-110(以上、いずれも商品名)等のアゾ化合物、ベンゾイルパーオキシド、t-アルキルパーオキシエステル、アセチルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート等の過酸化物等の重合開始剤の存在下で(共)重合を行う、ラジカル重合法が好適である。このラジカル重合法は、ラウリルメルカプタン、 γ -メルカブトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカブトプロピルメチルジメトキシシラン、チオ- β -ナフトール、チオフェノール、n-ブチルメルカプタン、エチルチオグリコレート、イソプロピルメルカブタン、t-ブチルメルカブタン、 γ -トリメトキシシリルプロピルジスルフィド等の連鎖移動剤の存在下で行われる。重合反応は、20~200°C、特に50~150°Cで数時間~数十時間行なうことが好ましい。また、キシレン、トルエン、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等の溶媒の存在下で重合を行うことができる。上記の共重合は、特に上記シリル化ウレタン系樹脂の存在下で行なうことが、硬化速度の速い硬化性樹脂組成物を得る上で、好ましい。

【0146】

上記ルイス酸及び/又はその錯体(B)は、分子内及び/又は分子末端に加水分解性シリル基及びシラノール基を有し、且つ分子内にウレタン結合等の特定の原子団を有する硬化性樹脂(A)の硬化触媒として有用であり、極めて短時間裡に硬化性樹脂(A)を硬化させる。

【0147】

ルイス酸としては、BF₃(三フッ化ホウ素)、FeCl₃、SnCl₄、AlCl₃、ZnCl₂、CuCl₂、ZnCl₄が例示される。その錯体としては、アミン錯体、アルコール錯体、エーテル錯体が例示される。アミン錯体に用いるアミン化合物としては、アンモニア、モノエチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、ピペリジン、アニリン、モルホリン、シクロヘキシルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンが例示される。アルコール錯体に用いるアルコール類としては、メタノール、エタノール、プロパノール、n-ブタノール等の1級アルコール、イソプロパノール、2-ブタノール等の2級アルコールが例示される。エーテル錯体に用いるエーテル類としては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、n-ジブチルエーテルが例示される。ルイス酸錯体としては、特にBF₃の錯体が、取り扱いが容易であるなどの点で、好ましい。

【0148】

本発明に係る硬化性樹脂組成物は、例えば、接着剤、シーラント、塗料などの用途に好適に用いられるが、これらの用途に用いる場合は、さらに硬化触媒、充填材、可塑剤、各種添加剤、溶剤、脱水剤などを、要求される性能に応じて配合することが好ましい。特に、シランカップリング剤を触媒とともに配合することが好ましい。

【0149】

シランカップリング剤としては、特にアミノ基を有するシランカップリング剤が好ましい。アミノ基を有するシランカップリング剤としては、第一級アミノ基又は第二級アミノ基を有するシラン化合物が好ましく、第一級アミノ基とアルコキシ基とを有するシラン化合物がより好ましい。アミノ基を有するシランカップリング剤の具体例としては、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピル-メチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピル-メチルジメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエ

トキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジエトキシシランが挙げられる。これらその他、特殊なアミノシランとして、信越化学工業社製のKBM6063、X-12-896、KBM576、X-12-580、X-12-806、X-12-666、X-12-5263、KBM6123、X-12-577、X-12-575、X-12-563B、X-12-562(以上、いずれも商品名)が挙げられる。シランカップリング剤の好ましい配合割合は、硬化性樹脂(A)100質量部当たり、0.1~10質量部である。

【0150】

上記ルイス酸及び/又はその錯体と併用する触媒としては、有機錫、金属錯体、アミン類等の塩基、有機磷酸化合物及び水(空気中の湿気)が挙げられる。

【0151】

有機錫としては、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジマレート、ジブチル錫フタレート、オクチル酸第一錫、ジブチル錫メトキシド、ジブチル錫ジアセチルアセテート、ジブチル錫ジバーサテート、ジブチル錫オキサイドとフタル酸ジエステルとの反応生成物、日東化成社製のU-700、U-700ES、U-303、三共有機合成社製のSCAT27、SCAT32A、SCAT51(以上、いずれも商品名)が例示される。

【0152】

金属錯体としては、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、トリエタノールアミンチタネート等のチタネート化合物類、オクチル酸鉛、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸コバルト等のカルボン酸金属塩、アルミニウムアセチルアセトナート錯体、バナジウムアセチルアセトナート錯体等の金属アセチルアセトナート錯体が例示される。

【0153】

アミン類としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン類、テトラメチルアンモニウムクロライド、ベンザルコニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩、三共エアロプロダクツ社製のDABCO(登録商標)シリーズ、DABCO BLシリーズ、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデセー7-エン等の複数個の窒素原子を含む直鎖又は環状の第三級アミン塩が例示される。

【0154】

有機磷酸化合物としては、モノメチル磷酸、ジメチル磷酸、モノエチル磷酸、ジエチル磷酸、ジ-*n*-ブチル磷酸、磷酸トリフェニルが例示される。

【0155】

上記ルイス酸及び/又はその錯体と併用する触媒の好ましい配合割合は、硬化性樹脂(A)100質量部当たり、0.001~10質量部である。

【0156】

充填剤としては、炭酸カルシウム、各種処理炭酸カルシウム、フュームドシリカ、クレー、タルク、バルーンが例示される。

【0157】

可塑剤としては、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート等の芳香族カルボン酸エステル類、アジピン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類が例示される。

【0158】

各種添加剤としては、老化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、粘着性付与剤(タッキファイア)、チタネートカップリング剤、アルミニウムカップリング剤が例示される。

【0159】

溶剤としては、硬化性樹脂(A)との相溶性がよく水分含有率が500ppm以下のものであれば特に制限なく用いることができる。

【0160】

脱水剤としては、生石灰、酸化マグネシウム、オルト珪酸エステル、無水硫酸ナトリウム、ゼオライト、メチルシリケート、エチルシリケート、ビニルアルコキシラン、アルキルアルコキシランが例示される。

【実施例】

【0161】

実施例により本発明を更に詳細に説明する。本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【0162】

(1) 第二級アミノ基含有加水分解性アルコキシランの合成

表1に示す各化合物を、表1に示す各割合(質量部)で窒素雰囲気下にて混合し、40°Cで7日間反応させて、第2級アミノ基(-NH-)を有する3種の加水分解性アルコキシラン(シリル化剤)(反応物1-A、反応物1-B、反応物1-C)を合成した。

【0163】

【表1】

	第2級アミノ基含有加水分解性アルコキシラン		
	1-A	1-B	1-C
KBM-903 (注1)	179.3	179.3	
KBM-603 (注2)			222.4
マレイン酸ジメチル	132.1		
アクリル酸エチル		100.1	
アクリル酸メチル			172.2
(注1) 信越化学工業社製、商品名、アーピルプロピルトリメキシラン			
(注2) 信越化学工業社製、商品名、N-β(アミノフェニル)-アミノプロピルトリメキシラン			

【0164】

(2) イソシアネート基とチオウレタン結合とを有する重合性ビニルモノマーの合成

アリルメルカプタン157.2gと、トリレンジイソシアネート(住化バイエルウレタン社製、商品名「スマジュールT80」)174.2gとを、窒素雰囲気下にて混合し、40°Cで24時間反応させて、イソシアネート基とチオウレタン結合とを有する重合性ビニル化合物(反応物2)を合成した。

【0165】

(3) 加水分解性シリル基と、置換尿素結合、チオウレタン結合、ウレタン結合又はマイケル付加反応由来の窒素原子団とを有する重合性ビニルモノマーの合成 表2に示す各化合物を、表2に示す各割合(質量部)で窒素雰囲気下にて混合し、50°Cで7日間反応させて、3種の加水分解性シリル基含有重合性ビニルモノマー(反応物3-A、反応物3-B、反応物3-C)を合成した。反応物3-A、反応物3-B、反応物3-Cは、いずれも分子内にマイケル付加反応由来の含窒素原子団を有する加水分解性シリル基含有重合性ビニルモノマーである。また、表2に示す各化合物を、表2に示す各割合(質量部)で窒素雰囲気下にて混合し、40°Cで24時間反応させて、2種の加水分解性シリル基(アルコキシシリル基)含有重合性ビニルモノマー(反応物3-D、反応物3-E)を合成した。反応物3-Dは分子内にウレタン結合を有する加水分解性シリル基含有重合性ビニルモノマーであり、反応物3-Eは分子内にチオウレタン結合を有する加水分解性シリル基含有重合性ビニルモノマーである。

【0166】
【表2】

	加水分解性シリル基含有量合性ビニルモノマー				
	反応物 3-A	反応物 3-B	反応物 3-C	反応物 3-D	反応物 3-E
オベンチルグリコールジアクリレート	212.0				
ライトエステル G-201P (注3)		214.0			
ライトアクリレート TMP-A (注4)			296.0		
m-TMI (注5)				201.3	
反応物2					248.3
反応物1-A	311.4				311.4
反応物1-B		279.4			
反応物1-C			394.5		
KBM-903				179.3	

(注3) 共栄化学社製、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルタクリレート の商品名
 (注4) 共栄化学社製、トリメチロールプロパントリアクリレート の商品名
 (注5) 武田薬品工業社製、m-イソプロペニル- α 、 α -ジメチルベンジルイソシアネート の商品名

【0167】

(4) シリル化ウレタン系樹脂の合成

表3に示すポリオール化合物とイソシアネート化合物とを、表3に示す各割合（質量部）で窒素雰囲気下にて攪拌混合しながら、90°Cで10時間反応させた。次いで、得られた反応物と表3に示すシリル化剤とを、表3に示す各割合（質量部）で窒素雰囲気下にて攪拌混合しながら、90°Cで1時間反応させて、4種の液状のシリル化ウレタン系樹脂（反応物4-A、反応物4-B、反応物4-C、反応物4-D）を合成した。反応物4-A、反応物4-B、反応物4-Dは、3官能性のシリル基と置換尿素結合とを有するシリル化ウレタン系樹脂であり、反応物4-Cは、2官能性のシリル基と置換尿素結合とを有するシリル化ウレタン系樹脂である。

【0168】

【表3】

		シリル化ウレタン系樹脂			
		反応物 4-A	反応物 4-B	反応物 4-C	反応物 4-D
ポリオール 化合物	PML-4010 (注6)	100.00			
	P-28 (注7)		100.00		
	NS-2400 (注8)			100.00	
	PTMG-2000 (注9)				100.00
イソシアネート化合物	デスマジュール I (注10)		8.35	13.89	13.89
	スマジュール T-80 (注11)	3.47			
シリル化剤	反応物1-A	6.22			
	反応物1-B		7.00		
	反応物1-C			9.86	
	KBM-573 (注12)				6.39
(注6) 旭硝子ウレタン社製、ポリプロピレングリコールの商品名 (注7) 武田薬品工業社製、ポリプロピレングリコールの商品名 (注8) 旭電化工業社製、ポリエステルポリオールの商品名 (注9) 三菱化学社製、ポリトライメチレングリコールの商品名 (注10) 住化バイエルウレタン社製、イソホンジイソシアネートの商品名 (注11) 住化バイエルウレタン社製、トリレンジイソシアネートの商品名 (注12) 倍越化学工業社製、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシランの商品名					

【0169】

(5) アルコキシリル基含有ビニル系重合体の合成

反応溶媒としての表4に示すシリル化ウレタン系樹脂（反応物4-A、反応物4-B、反応物4-C又は反応物4-D）に、n-ブチルアクリレートと、加水分解性シリル基含有重合性ビニルモノマー（反応物3-A、反応物3-B、反応物3-C、反応物3-D又は反応物3-E）と、連鎖移動剤としてのラウリルメルカプタンと、重合開始剤としての2,2'-アゾビスイソブチロニトリルとからなる表4に配合割合（質量部）を示すモノマー混合溶液を、窒素雰囲気下にて100°Cに加熱しながら、5時間かけて滴下し、2時間反応させて、アルコキシリル基含有ビニル系重合体と液状のシリル化ウレタン系樹脂との5種の混合樹脂液（反応物5-A、反応物5-B、反応物5-C、反応物5-D、反応物5-E）を合成した。

【0170】

【表4】

		混合樹脂液				
		反応物 5-A	反応物 5-B	反応物 5-C	反応物 5-D	反応物 5-E
反応溶媒樹脂	反応物4-A	1000	1000			
	反応物4-B			1000		
	反応物4-C				1000	
	反応物4-D					1000
モノマー混 合溶液	n-ブチルアクリレート	480	495	480	400	400
	反応物3-A	20				
	反応物3-B		5			
	反応物3-C			20		
	反応物3-D				100	
	反応物3-E					100
	ラクリルメルカバタン	10	10	10	10	10
	AIBN (注13)	5	5	5	5	5
(注13) 2, 2'-アソビスイソブチロニトリル						

【0171】

(実施例1～9及び比較例1、2)

液状のシリル化ウレタン系樹脂（反応物4-A、反応物4-B、反応物4-C又は反応物4-D）又は液状のシリル化ウレタン系樹脂とアルコキシリル基含有ビニル系重合体との混合物（反応物5-A、反応物5-B、反応物5-C、反応物5-D又は反応物5-E）とを、表5に示す割合（質量部）でプラネタリーミキサーに投入し、減圧下にて100°Cで1時間加熱脱水しながら混練し、室温まで冷却した後、ハイソルブMPM（東邦化学工業社製、商品名）2質量部に溶解した表5に示す硬化触媒を表5に示す割合（質量部）で添加し、減圧下にて30分間混練して、11種の硬化性樹脂組成物を得た。

【0172】

<硬化性試験>

上記の各硬化性樹脂組成物を、速やかに密栓容器に充填し、23°Cに2週間放置した後、タックフリータイムを測定した。タックフリータイムは、各硬化性樹脂組成物を、23°C、相対湿度50%の雰囲気下に放置し、指触により表面のタックが無くなるまでの時間として求めた。以下のタックフリータイムも、同様の方法により求めたものである。結果を表5及び表6に示す。表中、例えば、1'30"とあるのは、タックフリータイムが1分30秒であったことを示す。

【0173】

【表5】

	A 1	A 2	A 3	A 4
反応物4-A	100.0			
反応物4-B		100.0		
反応物4-C			100.0	
反応物4-D				100.0
ハイソルブ MPM (注14)	2.0	2.0	2.0	2.0
BF ₃ ピペリジン 錯塩	0.1	0.1	0.1	
BF ₃ モノエチルアミン錯塩				0.1
タックフリータイム (分)	1' 30"	1' 10"	2' 10"	4' 10"
(注14) 東邦化学工業社製、商品名				

【0174】

【表6】

	A 5	A 6	A 7	A 8	A 9	X 1	X 2
反応物5-A	100.0					100.0	100.0
反応物5-B		100.0					
反応物5-C			100.0				
反応物5-D				100.0			
反応物5-E					100.0		
ハイソルブ MPM	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
BF ₃ ピペリジン 錯塩	0.1	0.1	0.1				
BF ₃ モノエチルアミン錯塩				0.1	0.1		
オオスタン U-700 (注15)						2.0	
オオスタン U-220 (注16)							2.0
タックフリータイム	3' 20"	2' 50"	2' 20"	4' 20"	5' 00"	15' 30"	17' 10"
(注15) ポリ(ジアルキルスチノキサン)ジシリケート 化合物 (日東化成社製、商品名)							
(注16) ジブチル錫ジアセテート (日東化成社製、商品名)							

【0175】

表5及び表6に示すように、本発明に係る硬化性樹脂組成物A 1～A 9は、比較例としての硬化性樹脂組成物X 1、X 2に比べて、タックフリータイムが格段に短い。

【0176】

(実施例10及び比較例3)

反応物5-Aと充填剤(ジメチルシロキサンで疎水化処理した富士シリシア化学社製のシリカエアロゲル、商品名「サイロフォービック200」)とを、表7に示す割合(質量部)でプラネタリーミキサーに投入し、減圧下にて100°Cで1時間加熱脱水しながら混練し、室温まで冷却した後、シランカップリング剤(信越化学工業社製、商品名「KB M-903」)及びハイソルブMPM(東邦化学工業社製、商品名)2質量部に溶解した

表7に示す硬化触媒を表7に示す割合（質量部）で添加し、減圧下にて30分間混練して、2種の湿気硬化型接着剤組成物を得た。

【0177】

上記の湿気硬化型接着剤組成物を、密閉型の充填装置を用いて、容量250mlのアルミラミネートチューブに充填し、23°Cにて2週間放置した後、タックフリータイム及び接着強さを測定した。タックフリータイムは、アルミラミネートチューブを50°Cの雰囲気下に一ヶ月保存した後のタックフリータイムも測定した。接着強さは下記の方法により測定した。結果を表7に示す。

【0178】

<接着強さ>

アサダ材（25mm×100mm）の塗布面（25mm×25mm）に、湿気硬化型接着剤組成物0.2gを均一に塗布し、ただちにアサダ材、ステンレス板又はアクリル板（いずれも25mm×25mm）を貼り合わせ、23°C、相対湿度60%にて7日間養生した後、JIS K 6850に準拠して、引張りせん断接着強さ（N/mm²）を測定した。

【0179】

【表7】

		A10	X3
反応物5-A		100.0	100.0
サイロフォーピック200		10.0	10.0
KBM-903		2.0	2.0
ハイソルブ MPM		2.0	2.0
BF ₃ モノエチルアミン錯塩		0.1	
ネオスタン U-220			2.0
タックフリータイム	23°Cに2週間放置後	1'10"	10'00"
	50°Cで1ヶ月保存後	1'05"	15'00"
引張りせん断接着強さ（N/mm ² ）	アサダ/アサダ	2.63	2.93
	アサダ/ステンレス	2.85	2.53
	アサダ/アクリル	2.34	2.43

【0180】

表7に示すように、本発明に係る湿気硬化型接着剤組成物A10は、比較例としての湿気硬化型接着剤組成物X3に比べて、タックフリータイムが格段に短い。

【書類名】要約書

【要約】

【解決手段】本発明に係る硬化性樹脂組成物は、分子内及び／又は分子末端に、加水分解性シリル基及びシラノール基よりなる群から選ばれた少なくとも一種の含珪素特性基を有し、且つ分子内に、ウレタン結合、チオウレタン結合、尿素結合、置換尿素結合及びマイケル付加反応由来の含窒素原子団又は含硫黄原子団よりなる群から選ばれた少なくとも一種の原子団を有する硬化性樹脂（A）と、ルイス酸及び／又はその錯体（B）とを含有する。また、本発明に係る湿気硬化性接着剤組成物は、斯かる硬化性樹脂組成物を含有する。

【効果】硬化速度の極めて速い硬化性樹脂組成物及び湿気硬化性接着剤組成物が提供される。

【選択図】なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-277042
受付番号	50301200102
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 7月22日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 7月18日
-------	-------------

特願 2003-277042

出願人履歴情報

識別番号 [000105648]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日

[変更理由] 新規登録

住所 大阪府大阪市中央区道修町1丁目6番10号
氏名 コニシ株式会社